

明細書

発明の名称

機能性膜

5

発明の背景

技術分野

本発明は、機能性膜に関する。本発明において機能性膜は、以下のように定義される。すなわち、機能性膜とは機能を有する膜であり、機能とは物理的及び／
10 又は化学的現象を通じて果たす働きのことを意味する。機能性膜には、導電膜、磁性膜、強磁性膜、誘電体膜、強誘電体膜、エレクトロクロミック膜、エレクトロルミネッセンス膜、絶縁膜、光吸収膜、光選択吸収膜、反射膜、反射防止膜、触媒膜、光触媒膜等の各種の機能を有する膜が含まれる。

とりわけ本発明は、透明導電膜に関する。透明導電膜は、エレクトロルミネッ
15 センスパネル電極、エレクトロクロミック素子電極、液晶電極、透明面発熱体、タッチパネルのような透明電極として用いることができるほか、透明な電磁波遮蔽膜として用いることができる。

背景技術

20 従来、各種の機能性材料からなる機能性膜は、真空蒸着、レーザアブレーション、スパッタリング、イオンプレーティング等の物理的気相成長法（PVD）や、熱CVD、光CVD、プラズマCVD等の化学的気相成長法（CVD）によって製造されている。これらは、一般に大掛かりな装置が必要であり、中には大面積の膜の形成には不向きなものもある。

25 また、ゾルーゲル法を用いた塗布による膜の形成も知られている。ゾルーゲル

法では、大面積の膜の形成にも適するが、多くの場合、塗布後に高温で無機材料を焼結させる必要がある。

例えば、透明導電膜について見れば以下の通りである。現在、透明導電膜は主にスパッタリング法によって製造されている。スパッタリング法は種々の方式があるが、例えば、真空中で直流または高周波放電で発生した不活性ガスイオンを加速してターゲット表面に衝突させることにより、ターゲットを構成する原子を表面から叩き出して基板表面に堆積させ膜を形成する方法である。

スパッタリング法は、ある程度大きな面積のものでも、表面電気抵抗の低い導電膜を形成できる点で優れている。しかし、装置が大掛かりで成膜速度が遅いという欠点がある。今後さらに導電膜の大面積化が進められると、さらに装置が大きくなる。このことは、技術的には制御の精度を高めなくてはならないなどの問題が発生し、別の観点では製造コストが大きくなるという問題が発生することを意味する。また、スパッタリング法では、成膜速度の遅さを補うためにターゲット数を増やして速度を上げているが、これも装置を大きくする要因となっており問題である。

塗布法による透明導電膜の製造も試みられている。従来の塗布法では、導電性微粒子がバインダー溶液中に分散された導電性塗料を基板上に塗布して、乾燥し、硬化させ、導電膜を形成する。塗布法には、大面積の導電膜を容易に形成しやすく、装置が簡便で生産性が高く、スパッタリング法よりも低コストで導電膜を製造できるという長所がある。塗布法では、導電性微粒子同士が接触することにより電気経路を形成し導電性が発現する。しかしながら、従来の塗布法で作製された導電膜では導電性微粒子同士の接触が不十分であり、そのため、得られる導電膜の電気抵抗値が高い（導電性に劣る）という欠点があり、その用途が限られてしまう。

従来の塗布法による透明導電膜の製造方法として、例えば、特開平 9-109

259号公報には、導電性粉末とバインダー樹脂とからなる塗料を転写用プラスチックフィルム上に塗布して乾燥することにより導電層を形成する第1工程、導電層表面を平滑面とするために加圧（ $5 \sim 100 \text{ kg/cm}^2$ ）、加熱（ $70 \sim 180^\circ\text{C}$ ）処理する第2工程、この導電層をプラスチックフィルムもしくはシート上に積層して熱圧着する第3工程からなる製造方法が開示されている。

この方法では、バインダー樹脂を大量に用いている（無機質導電性粉末の場合には、バインダー100重量部に対して、導電性粉末100～500重量部、有機質導電性粉末の場合には、バインダー100重量部に対して、導電性粉末0.1～30重量部）ため、電気抵抗値の低い透明導電膜は得られない。

10 また、例えば、特開平8-199096号公報には、錫ドープ酸化インジウム（ITO）粉末、溶媒、カップリング剤、金属の有機酸塩もしくは無機酸塩からなる、バインダーを含まない導電膜形成用塗料をガラス板に塗布し、 300°C 以上の温度で焼成する方法が開示されている。この方法では、バインダーを用いていないので、導電膜の電気抵抗値は低くなる。しかし、 300°C 以上の温度での
15 焼成工程を行う必要があるため、樹脂フィルムのような耐熱温度の低い支持体上に導電膜を形成することは困難である。すなわち、樹脂フィルムは高温によって、熔融したり、炭化したり、燃焼したりしてしまう。樹脂フィルムの耐熱温度は樹脂によって異なるが、例えばポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムでは 130°C の温度が限界であろう。

20 塗布法以外のものとしては、特開平6-13785号公報に、導電性物質（金属又は合金）粉体より構成された骨格構造の空隙の少なくとも一部、好ましくは空隙の全部に樹脂が充填された粉体圧縮層と、その下側の樹脂層とからなる導電性皮膜が開示されている。その製法について、板材に皮膜を形成する場合を例にとり説明する。同公報によれば、まず、樹脂、粉体物質（金属又は合金）及び被
25 処理部材である板材を皮膜形成媒体（直径数mmのスチールボール）とともに容器

内で振動又は攪拌すると、被処理部材表面に樹脂層が形成される。続いて、粉体物質がこの樹脂層の粘着力により樹脂層に捕捉・固定される。更に振動又は攪拌を受けている皮膜形成媒体が、振動又は攪拌を受けている粉体物質に打撃力を与え、粉体圧縮層が作られる。この製法では、粉体圧縮層の固定効果を得るために、
5 かなりの量の樹脂が必要とされる。また、この製法は、塗布法に比べ煩雑である。

また、塗布法以外のものとしては、特開平9-107195号公報に、導電性短繊維をPVCなどのフィルム上にふりかけて堆積させ、これを加圧処理して、導電性繊維-樹脂一体化層を形成する方法が開示されている。導電性短繊維とは、
10 ポリエチレンテレフタレートなどの短繊維にニッケルメッキなどを被着処理したものである。加圧操作は、樹脂マトリックス層が熱可塑性を示す温度条件下で行うことが好ましく、同公報には175℃、20kg/cm²という高温・低圧条件が開示されている。

発明の概要

15 ところで、導電膜をはじめとする機能性膜は、最近、フレキシブルな状態で使われる用途が多くなってきた。例えば透明導電膜の場合、フレキシブルタイプのタッチパネルやEL電極等に使用されている。しかし、フレキシブルタイプの機能性膜は、外力によって屈曲、折れ曲がり、伸長などの変形が生じやすい。そのため、例えば導電膜であれば、電気抵抗値の増大や電氣的断線が生じるなど、
20 機能の低下や消失が生じやすい。また、変形による機能の低下や消失は、機能性膜の使用時に限らず、機能性膜を製造する際に加わる外力によっても生じるため、生産歩留まりが低下しやすい。

機能性膜の変形による機能の低下や消失は、塗布法により形成され、バインダー-樹脂を多量に含有する機能性膜、スパッタ法等の気相成長法により形成された
25 機能性膜のいずれにおいても認められる。

また、塗布法では、大面積の機能性膜を容易に形成しやすく、装置が簡便で生産性が高く、低コストで機能性膜を製造できるという利点がある反面、高機能を得にくいという問題がある。例えば導電膜を塗布法により形成した場合、電気抵抗値を低くしにくいという問題がある。一方、塗布法以外の方法、例えばPVD
5 法やCVD法等の気相成長法では、装置コストが高い、生産性が低いなどの問題がある。また、ゾルーゲル法や焼結法では、比較的高温で熱処理する工程を設ける必要があるため、機能性膜が形成される支持体として樹脂を利用することが困難である。

本発明はこのような事情からなされたものであり、変形による機能の低下や消
10 失が生じにくい機能性膜を提供することを目的とする。

上記目的は以下の構成により達成される。

(1) 機能性微粒子を含有する微粒子含有層を含み、10%延伸されたときに前記微粒子含有層にクラックが発生しない機能性膜。

(2) 前記微粒子含有層が、導電膜、磁性膜、強磁性膜、誘電体膜、強誘電
15 体膜、エレクトロクロミック膜、エレクトロルミネッセンス膜、絶縁膜、光吸収膜、光選択吸収膜、反射膜、反射防止膜、触媒膜及び光触媒膜から選ばれる少なくとも1種である上記(1)の機能性膜。

(3) 導電性微粒子を含有する微粒子含有層を含み、10%延伸後の前記微
20 粒子含有層の表面電気抵抗が、延伸前の表面電気抵抗の10倍以下である機能性膜。

(4) 前記導電性微粒子が、酸化錫、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化カド
ミウム、アンチモンドープ酸化錫(ATO)、フッ素ドープ酸化錫(FTO)、
錫ドープ酸化インジウム(ITO)及びアルミニウムドープ酸化亜鉛(AZO)
から選択される少なくとも1種である上記(3)の機能性膜。

25 (5) 支持体上に設けられた上記(1)～(4)のいずれかの機能性膜。

(6) 前記支持体が樹脂から構成される上記(5)の機能性膜。

従来、塗布法において、バインダー樹脂を大量に用いなければ機能性膜を成膜できず、あるいは、バインダー樹脂を用いない場合には、機能性物質を高温で焼結させなければ機能性膜が得られないと考えられていた。

5 ところが、本発明者が鋭意検討した結果、驚くべきことに、大量のバインダー樹脂を用いることなく、かつ高温で焼成することもなく、機能性微粒子を含有する塗膜を圧縮するだけで機能性膜が形成できることを見いだした。

10 しかも、圧縮により得られる機能性膜は、十分に高い機械的強度を有し、かつ、電気抵抗が低いなどの高い機能を有する。さらに、10%延伸されたときにもクラックが発生せず、また、その膜が導電膜である場合には、延伸後の表面電気抵抗が延伸前のその10倍以下に収まる、すなわち機能の低下が小さい。したがって本発明では、高機能、高信頼性および高耐久性を示す機能性膜が実現する。

図面の簡単な説明

15 図1は、本発明の機能性膜の構成例を示す概略断面図である。図2は、本発明の機能性膜の構成例を示す概略断面図である。図3は、本発明の機能性膜を転写型複合膜に適用した場合の構成例を示す概略断面図である。図4A～図4Dは、図3に示した転写型複合膜の転写工程を示す概略断面図である。図5Aおよび図5Bは、実施例における90度ピール試験を説明するための図である。

20

好ましい態様の説明

上述したように、本発明では、十分に高い機械的強度を有し、かつ、高機能を有する機能性膜が、大量のバインダー樹脂を用いることなく、かつ高温で焼成することもなく得られる。

25 本発明の機能性膜は、機能性微粒子を含有する微粒子含有層を有する。本発明

における微粒子含有層の特徴として、10%延伸したときにクラックが発生しないことが挙げられる。これに対しスパッタ膜では、より小さな延伸によりクラックが生じてしまう。

本発明の微粒子含有層は、少なくとも圧縮時に、バインダーとしての樹脂を全く含有しないか、または、バインダーとして機能しない程度の量の樹脂しか含有しない。そのため、本発明を例えば導電膜に適用すれば、スパッタ法により形成される導電膜と同様に導電材料の充填密度を高くできるため、抵抗値を極めて低くすることができる。しかも、延伸したときにクラックが発生しにくいということは、外力によって導電膜に曲げや折れが生じた場合でも、面内方向において電気的な断線が生じないことを意味する。

また、本発明において微粒子含有層が導電膜である場合、微粒子含有層を10%延伸した後の表面電気抵抗は、延伸前の表面電気抵抗の10倍以下に収まる。これに対し、バインダーとして機能する程度の十分な量の樹脂を含有する導電膜では、10%延伸したときに表面電気抵抗が無限大になってしまう。

したがって本発明では、性能が極めて高く、しかも信頼性の極めて高い導電膜が実現する。なお、延伸によりクラックが発生しにくいこと、および、膜中における機能性微粒子の接触状態が延伸により変化しにくいことは、導電性微粒子以外の機能性微粒子を用いた場合でも同様に実現する。したがって、本発明を導電膜以外の機能性膜に適用した場合でも、高性能かつ高信頼性が得られる。

本発明において、機能性膜が有する機能は特に限定されない。本発明の機能性膜には、例えば、導電膜、磁性膜、強磁性膜、誘電体膜、強誘電体膜、エレクトロクロミック膜、エレクトロルミネッセンス膜、絶縁膜、光吸収膜、光選択吸収膜、反射膜、反射防止膜、触媒膜、光触媒膜等の各種の機能を有する膜が包含される。

微粒子含有層が含有する機能性微粒子は、目的とする機能に応じて、無機粒子

および／または有機粒子から適宜選択すればよく、特に限定されないが、凝集力を有する無機の微粒子が好ましい。本発明ではいずれの機能性微粒子を用いた場合でも、十分な機械的強度を有する機能性膜が得られると共に、バインダー樹脂を大量に用いていた従来の塗布法におけるバインダー樹脂による弊害を解消することができる。その結果、目的とする機能がより向上する。

透明導電膜の製造に用いる導電性微粒子としては、導電膜の透明性を大きく損なうものでなければ特に限定されることなく、例えば、酸化錫、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化カドミウム、アンチモンドープ酸化錫（ATO）、フッ素ドープ酸化錫（FTO）、錫ドープ酸化インジウム（ITO）、アルミニウムドープ酸化亜鉛（AZO）等の導電性無機微粒子が用いられる。また、ATO、ITO等の無機材料を硫酸バリウム等の透明性を有する微粒子の表面にコーティングしたものをを用いることもできる。これらのうちでは、より優れた導電性が得られる点でITOが好ましい。これらのほか、有機質の導電性微粒子を用いてもよい。有機質の導電性微粒子としては、例えば、金属材料を樹脂微粒子表面にコーティングしたもの等が挙げられる。本発明の適用によって、優れた導電性が得られる。

なお、本発明において透明であるとは、可視光を透過することを意味する。光の散乱度合いについては、導電膜の用途により要求されるレベルが異なる。本発明では、一般に半透明といわれるような散乱のあるものも含まれる。

強磁性膜の製造においては、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4 、 Co-FeO_x 、Baフェライト等の酸化鉄系磁性粉末や、 $\alpha\text{-Fe}$ 、 Fe-Co 、 Fe-Ni 、 Fe-Co-Ni 、 Co 、 Co-Ni 等の強磁性金属元素を主成分とする強磁性合金粉末等が用いられる。本発明の適用によって、磁性塗膜の飽和磁束密度が向上する。

誘電体膜や強誘電体膜の製造においては、チタン酸マグネシウム系、チタン酸バリウム系、チタン酸ストロンチウム系、チタン酸鉛系、チタン酸ジルコン酸鉛

系（P Z T）、ジルコン酸鉛系、ランタン添加チタン酸ジルコン酸鉛系（P L Z T）、ケイ酸マグネシウム系、鉛含有ペロブスカイト化合物等の誘電体ないしは強誘電体の微粒子が用いられる。本発明の適用によって、膜の誘電体特性ないしは強誘電体特性の向上が得られる。

- 5 各種機能を発現する金属酸化物膜の製造においては、酸化鉄（ Fe_2O_3 ）、酸化ケイ素（ SiO_2 ）、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）、二酸化チタン（ TiO_2 ）、酸化チタン（ TiO ）、酸化亜鉛（ ZnO ）、酸化ジルコニウム（ ZrO_2 ）、酸化タングステン（ WO_3 ）等の金属酸化物の微粒子が用いられる。本製造方法の適用によって、膜における金属酸化物の充填度が上がるため、各機能
10 能が向上する。例えば、触媒を担持させた SiO_2 、 Al_2O_3 を用いた場合には、実用強度を有する多孔質触媒膜が得られる。 TiO_2 を用いた場合には、光触媒機能の向上が得られる。また、 WO_3 を用いた場合には、エレクトロクロミック表示素子での発色作用の向上が得られる。

- また、エレクトロルミネッセンス膜の製造においては、硫化亜鉛（ ZnS ）微
15 粒子が用いられる。本発明の適用によって、塗布法による安価なエレクトロルミネッセンス膜の製造を行うことができる。

- これら機能性微粒子の平均一次粒径 r の好ましい範囲は、機能性膜の用途に応じて異なり、例えば必要とされる散乱の度合い等により異なる。また、粒子の形状によっても、好ましい平均一次粒径 r は異なる。そのため、一概には言えない
20 が、一般に平均一次粒径 r は好ましくは $10\ \mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $1.0\ \mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $5\ \text{nm} \sim 100\ \text{nm}$ である。

- 微粒子含有層は、少なくとも圧縮時には樹脂を含まないことが好ましい。すなわち、樹脂量 = 0 であることが好ましい。例えば導電膜においては、樹脂を用いなければ、樹脂によって導電性微粒子同士の接触が阻害されることがない。したがって、導電性微粒子相互間の導電性が確保され、得られる導電膜の電気抵抗値
25

は低くなる。また、 WO_3 微粒子や TiO_2 微粒子などを用いた微粒子含有層においても、樹脂を用いなければ、樹脂によって各微粒子同士の接触が阻害されることがないため、各機能が向上する。また、 Al_2O_3 微粒子などを用いた触媒膜においては、樹脂を用いなければ、触媒機能を有する微粒子の表面が樹脂によって覆われることがない。このため、触媒としての機能が向上する。触媒膜においては、膜の内部に空隙が多い方が、触媒としての活性点が多くなるので、この観点からなるべく樹脂を用いないことが好ましい。

ただし、本発明の機能性膜は、導電性等の機能を大きく損なわない程度の量であれば、樹脂を含むことも可能である。その量は、従来技術におけるバインダー樹脂としての使用量に比べると少ない。例えば、機能性膜中における樹脂の含有量の上限は、バインダーとして機能しない程度の量であり、具体的には、前記導電性微粒子の体積を100としたとき、好ましくは25未満、より好ましくは20未満、さらに好ましくは3.7未満の体積である。

なお、電気抵抗などの機能の点からは、機能性膜は樹脂を含有しないことが好ましいが、樹脂には、機能性膜の光散乱を少なくするという効果もある。したがって、ヘイズの向上と機能向上との双方を考慮し、必要に応じて前記体積比の範囲内で樹脂を適宜添加すればよい。

機能性膜が含有し得る樹脂の種類は特に限定されず、例えば熱可塑性樹脂またはゴム弾性を有するポリマーを、1種または2種以上を混合して用いることができる。樹脂の例としては、フッ素系ポリマー、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ジアセチルセルロース、ポリ塩化ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリエチレン、ポリプロピレン、SBR、ポリブタジエン、ポリエチレンオキsid等が挙げられる。

フッ素系ポリマーとしては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリ

デン（PVDF）、フッ化ビニリデンー三フッ化エチレン共重合体、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体、プロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体等が挙げられる。また主鎖の水素をアルキル基で置換した含フッ素系ポリマーも用いることができる。樹脂の密度が大きいものほど、大きな重量を用いても、
5 体積がより小さくなるため好ましい。

本発明において、機能性膜を得るには、機能性膜の目的に応じて、上記各種の機能性微粒子から選ばれる機能性微粒子を分散した液を機能性塗料として用いる。この機能性塗料を支持体上に塗布して乾燥することにより、微粒子含有塗膜を形成する。次いで、この微粒子含有塗膜を圧縮し、機能性微粒子の圧縮層、すなわち微粒子含有層を得る。
10

機能性微粒子を分散する液体としては、特に限定されることなく、既知の各種液体を使用することができる。例えば、液体として、ヘキサン等の飽和炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル等のエーテル類、N，Nージメチルホルムアミド、Nーメチルピロリドン（NMP）、N，Nージメチルアセトアミド等のアミド類、エチレンクロライド、クロルベンゼン等のハロゲン化炭化水素、シクロヘキサノン等を挙げることができる。これ
15
らのなかでも、極性を有する液体が好ましく、特にメタノール、エタノール等のアルコール類、NMP等のアミド類のような水と親和性のあるものは、分散剤を使用しなくても分散性が良好であり好適である。これら液体は、単独でも2種以上の混合したものでも使用することができる。また、液体の種類により、分散剤を使用することもできる。

25 また、液体として、水も使用可能である。水を用いる場合には、支持体が親水

性のものである必要がある。樹脂フィルムは通常疎水性であるため水をはじきやすく、均一な膜が得られにくい。支持体が樹脂フィルムの場合には、水にアルコールを混合するか、あるいは支持体の表面を親水性にする必要がある。

- 用いる液体の量は特に制限されず、前記微粒子の分散液が塗布に適した粘度を有するようにすればよい。例えば、前記微粒子 100 重量部に対して、液体 100 ~ 100, 000 重量部程度であり、具体的には前記微粒子の種類と液体の種類とに応じて適宜決定すればよい。

- 液体中への前記微粒子の分散は、公知の分散手法により行うとよい。例えば、サンドグラインダーミル法等により分散することができる。分散に際しては、微粒子の凝集をほぐすために、ジルコニアビーズ等のメディアを用いることも好ましい。また、分散の際に、ゴミ等の不純物の混入が起こらないように注意する。

前記微粒子の分散液には、導電性や触媒作用などの各機能に要求される性能を満たす範囲内で、各種の添加剤を配合してもよい。添加剤としては、例えば紫外線吸収剤、界面活性剤、分散剤等が挙げられる。

- 支持体は特に限定されず、樹脂フィルム、ガラス、セラミックス、金属（合金を含む）、布、紙等の各種のものを用いることができる。しかしながら、ガラス、セラミックス等では、後工程の圧縮の際に割れる可能性が高いので、その点を考慮する必要がある。また、支持体の形状は、フィルム状の他、箔状、メッシュ状、織物等が使用可能である。

- 支持体として好ましいものは、圧縮工程において圧縮力を大きくしても割れることがない樹脂フィルムである。樹脂フィルムは、次に述べるように、微粒子含有層の該フィルムへの密着性がよい点でも好ましく、また軽量化を求められている用途にも好適である。本発明では、微粒子含有層を形成するに際し、高温での加圧工程や、焼成工程が不要なので、樹脂フィルムを支持体として用いることができる。

樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）等のポリエステルフィルム、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィンフィルム、ポリカーボネートフィルム、アクリルフィルム、ノルボルネンフィルム（JSR（株）製のアトーンなど）等が挙げられる。

- 5 PETフィルムのような比較的柔らかい樹脂フィルムでは、乾燥後の圧縮工程の際に、樹脂フィルムに接している機能性微粒子が樹脂フィルムに埋め込まれるような感じとなるので、微粒子含有層が樹脂フィルムによく密着される。ガラスなどの硬いものや、樹脂フィルムであってもフィルム表面が硬いものでは、微粒子が埋め込まれないため微粒子含有層と支持体との密着性が悪くなる。その場合
- 10 は、ガラス面上や硬いフィルムの表面上に柔らかい樹脂層を予め形成しておき、この樹脂層上に微粒子を塗布して乾燥し、圧縮することが好ましい。圧縮後に、前記柔らかい樹脂層を熱や紫外線などで硬化させてもよい。

- 前記柔らかい樹脂層は、微粒子を分散した液に溶解しないことが好ましい。前記樹脂層が分散液に溶解する場合、溶解した樹脂を含む液が毛管現象によって機能性微粒子の周囲に到達し、その結果、膜の機能が阻害される。すなわち、導電
- 15 膜形成の際には膜の電気抵抗値が上昇してしまい、また、触媒膜形成の際には膜の触媒機能が低下してしまう。

- また、支持体を金属から構成する場合、柔らかい金属を用いれば特に問題はないが、硬い金属を用いた場合、微粒子含有層と支持体との密着性が悪いので、支持
- 20 体の表面を樹脂で処理する（例えば樹脂層を設ける）ことが好ましい。

- 前記機能性微粒子の分散液を前記支持体上に塗布して乾燥し、微粒子含有塗膜を形成する。前記支持体上への前記微粒子分散液の塗布は、特に限定されることなく公知の方法により行うことができる。例えば、リバースロール法、ダイレク
- 25 グラビアロール法、バーコート法、ディップ法、キスコート法、スクイズ法など

の塗布法によって行うことができる。また、噴霧、吹き付けなどにより、支持体上へ分散液を付着させることも可能である。

好ましい乾燥温度は、分散に用いた液体の種類および支持体の構成材料によって異なるが、10～150℃程度が好ましい。10℃未満では空気中の水分の結露が起こりやすい。一方、150℃を超えると、樹脂フィルムからなる支持体に変形する。乾燥の際には、不純物が前記微粒子の表面に付着しないように注意する。

乾燥後の微粒子含有塗膜の厚さは、次工程での圧縮条件や機能性膜の用途に応じて適宜決定すればよいが、0.1～10μm程度とすればよい。

10 このように、機能性微粒子を液体に分散させて塗布し、乾燥すると、均一な膜を作製しやすい。前記微粒子の分散液を塗布して乾燥させると、分散液中にバインダーが存在しなくても微粒子は膜を形成できる。バインダーが存在しなくても膜となる理由は必ずしも明確ではないが、乾燥により液体が少なくなってくると、毛管力のために微粒子が互いに集まり、また、微粒子であるということは比表面積が大きく凝集力も強いので、膜となるのではないかと考えられる。しかし、この段階における膜は、強度は弱く、また、導電膜においては電気抵抗値が高く、そのばらつきも大きい。

次に、微粒子含有塗膜を圧縮し、圧縮膜を得る。微粒子は元々凝集しやすい性質があるので、圧縮することで強固な膜となる。すなわち、圧縮することにより機能性微粒子相互間の接触点が増えて接触面が増加し、膜強度が上がる。

導電膜においては、塗膜強度が上がると共に、電気抵抗が低下する。触媒膜においては、塗膜強度が上がると共に、樹脂を用いないか又は樹脂量が少ないので多孔質膜となる。そのため、より高い触媒機能が得られる。他の機能性膜においても、微粒子同士がつながった高い強度の膜とすることができると共に、樹脂を含有しないか又は樹脂含有量が少ないので、単位体積における微粒子の充填量が

多くなる。そのため、より高いそれぞれの機能が得られる。

圧縮は 44 N/mm^2 以上の圧縮力で行うことが好ましい。 44 N/mm^2 未満の低圧であれば、微粒子含有塗膜を十分に圧縮することができず、導電性に優れた導電膜など、高性能な機能性膜が得られにくい。 135 N/mm^2 以上の圧縮力が
5 より好ましく、 180 N/mm^2 以上の圧縮力が更に好ましい。圧縮力が高いほど、塗膜強度が向上し、支持体との密着性が向上し、導電膜においては、より導電性に優れた膜が得られる。ただし、圧縮力を高くするほど装置の耐圧を上げなくてはならないので、一般には 1000 N/mm^2 以下の圧縮力が適当である。また、圧縮は常温（ $15\sim40^\circ\text{C}$ ）付近の温度で行うことが好ましい。常温付近の温度
10 において圧縮を行えることは、本発明の利点の一つである。

圧縮手段は特に限定されず、シートプレス、ロールプレス等により行うことができるが、ロールプレス機を用いて行うことが好ましい。ロールプレスは、ロールと他のロールとの間に圧縮すべきフィルムを挟んで圧縮し、ロールを回転させる方法である。ロールプレスは均一に高圧がかけられ、また、ロールトゥーロー
15 ルで生産できることから生産性が上がり好適である。

ロールプレス機のロール温度は常温が好ましい。加温した雰囲気中でロールプレスを行ったり、ロールを加温して圧縮（ホットプレス）したりすると、圧縮圧力を強くしたときに樹脂フィルムからなる支持体が伸びてしまうなどの不具合が生じる。加温下で支持体の樹脂フィルムが伸びないようにするため圧縮圧力を弱
20 くすると、塗膜の機械的強度が低下し、導電膜においては電気抵抗が上昇する。微粒子表面の水分の付着をできるだけ少なくしたいというような理由がある場合に、雰囲気の相対湿度を下げるために加温した雰囲気としてもよいが、温度範囲は樹脂フィルムが容易に伸びてしまわない範囲内であり、一般には樹脂フィルムのガラス転移温度（二次転移温度）以下の温度範囲となる。湿度の変動を考慮し
25 て、要求される湿度になる温度より少し高めの温度にすればよい。ロールプレス

機で連続圧縮した場合に、発熱によりロール温度が上昇しないように温度調節することも好ましい。

なお、樹脂フィルムのガラス転移温度は、動的粘弾性を測定することにより求められ、主分散の力学的損失がピークとなる温度をさす。例えばPETフィルム
5 では、そのガラス転移温度はおおよそ110℃前後である。

金属やセラミックなど、耐熱温度が高い支持体であれば、高温処理を行ってもよい。例えば支持体が金属製であれば、この金属が溶融しない温度範囲まで、加温した雰囲気にすることも可能である。

ロールプレス機のロールは、強い圧力がかけられることから金属ロールが好適
10 である。また、ロール表面が柔らかいと、圧縮時に微粒子がロールに転写されることがあるので、ロール表面を硬質膜で処理する（例えば硬質金属層を設ける）ことが好ましい。

このようにして、機能性微粒子を含有する圧縮層が形成される。この圧縮層の膜厚は、用途にもよるが、0.1～10 μ m程度とすればよい。また、10 μ m程
15 度の厚い圧縮層を得るために、微粒子の分散液の塗布、乾燥、圧縮の一連の操作を繰り返し行ってもよい。さらに、本発明において、支持体の両面に機能性膜を形成することも勿論可能である。このようにして得られる機能性膜は、優れた導電性や触媒作用などの各機能性を示し、バインダー樹脂を用いないか又はバインダーとしては機能しない程の少量の樹脂を用いて作製したにもかかわらず、実用
20 上十分な膜強度を有し、支持体との密着性にも優れる。

本発明の機能性膜は、1層または2層以上の微粒子含有層だけから構成されてもよく、微粒子含有層と他の層とが積層されたものであってもよい。図1に示す構成例は、支持体1上に微粒子含有層2を形成したものである。また、図2に示す構成例は、微粒子含有層2a、2bを2層積層したものである。

25 本発明の機能性膜は、支持体上に形成した後に、他の支持体に転写されたもの

であってもよい。図 3 に、転写可能な機能性膜の構成例を示す。この機能性膜は、樹脂フィルムなどからなる支持体 1 上に、ハードコート層 3、微粒子含有層 2、接着層 4、セパレータ 5 を順次積層した積層体である。この機能性膜を転写するに際しては、前記積層体を反転させた状態で（図 4 A）、セパレータ 5 を取り除いて接着層 4 を露出させ（図 4 B）、前記他の支持体としての被着物 6 上に接着する（図 4 C）。最後に支持体 1 を取り除くことにより、被着物 6 上にハードコート層 3 に保護された微粒子含有層 2 を配置することができる（図 4 D）。被着物 6 は、支持体 1 と異なり圧縮工程を経る必要がないため、その形状、寸法等に特に制限はない。また、前記積層体の転写が可能であれば被着物 6 の構成材料は特に限定されず、ガラス、樹脂、セラミックス等のいずれであってもよい。

なお、微粒子含有層 2 とハードコート層 3 との間には必要により密着層を設けてもよい。

ハードコート層 3 は、特に微粒子含有層の耐スクラッチ性を向上させる上で有効である。このようなハードコート層としては、微粒子含有層上に形成可能で、所定の強度を有するものであれば特に限定されるものではない。具体的には、例えば、シリコン系、アクリル系、メラミン系等の熱硬化型ハードコート剤を用いることができる。これらのなかでもシリコン系ハードコート剤は、高い硬度が得られる点で優れている。

また、不飽和ポリエステル樹脂系、アクリル系などのラジカル重合性ハードコート剤、エポキシ系、ビニルエーテル系等のカチオン重合性ハードコート剤等の紫外線硬化型ハードコート剤を用いてもよい。紫外線硬化型ハードコート剤は、硬化反応性などの製造性の点から好ましい。これらのなかでも、硬化反応性、表面硬度を考慮すると、アクリル系のラジカル重合性ハードコート剤が望ましい。

ハードコート層 3 は、ハードコート剤またはこれを必要に応じて溶剤に溶解した液を支持体 1 の上に塗布し、乾燥して硬化させることにより形成することがで

きる。

ハードコート剤の塗布は、グラビアシリンダー、リバース、メイヤーバー等のロールコーター、スリットダイコーター等の公知の方法で行うとよい。

塗布後、適切な温度範囲で乾燥し、その後硬化させる。熱硬化型ハードコート
5 剤の場合には、適切な熱を与えて、例えばシリコン系ハードコート剤の場合には
は60～120℃程度に、1分間～48時間保持して硬化させればよい。紫外線
硬化型ハードコート剤の場合には、キセノンランプ、低圧水銀灯、中圧水銀灯、
高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、カーボンアーク灯、タング
ステンランプ等の紫外線照射源を用いて、紫外線を200～2000mJ/cm²程
10 度照射することにより硬化させればよい。

接着層は、微粒子含有層と被着物とを接着することが可能な公知の接着性を有
する材料の中から選択して用いることができる。これらの材料のなかでも光硬化
性を有する材料が特に好ましい。具体的には、ゴム系粘着剤やアクリル系粘着剤、
シリコン系粘着剤やビニルアルキルエーテル系粘着剤、ポリビニルアルコール
15 系粘着剤やポリビニルピロリドン系粘着剤、ポリアクリルアミド系粘着剤やセル
ロース系粘着剤などの粘着剤を用いることができる。接着層の厚さは、使用目的
による必要な固着力などに応じて適宜に決定することができる。

必要により設けられる密着層は、微粒子含有層とハードコート層との密着性、
接着性を向上させる。通常、ハードコート層は微粒子含有層との接着性が悪いた
20 め、密着層を介することにより、強固に微粒子含有層に接着させることができる。
密着層としては、微粒子含有層およびハードコート層に対し接着性の良好な樹脂
を使用することができる。樹脂としては、アクリル、シリコン、ウレタン、塩
化ビニル等がある。また、密着層に紫外線吸収剤や赤外線吸収剤を入れてもよい。
さらには、密着性に影響を与えない範囲でシリカなどの微粒子を入れることも可
25 能である。

このような構成の機能性膜は、特に図1のような構成のものでは、タッチパネル、面状発熱体等の導電材料や、PDP用電磁波遮蔽等の電磁波遮蔽材料に応用することができ、図2の積層構成のものでは、無機EL用電極、太陽電池用電極等の導電材料などに応用することができ、図3に示した積層構成のものでは、ガラス、樹脂板材の帯電防止用（特に半導体クリーンルーム、建材窓等）等の導電材料や、CRT用電磁波遮蔽、PDP用電磁波遮蔽等に用いる電磁波遮蔽材料、高断熱複層ガラス（Low-E）用等の赤外線遮蔽材料に応用することができる。

実施例

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

サンプルNo. 1

平均一次粒径が20nmのITO微粒子（同和工業社製）100重量部にエタノール300重量部を加え、メディアとしてジルコニアビーズを使用する分散機にて分散した。得られた塗液を50 μ m厚の支持体（PETフィルム）上に、バーコーターを用いて塗布し、50℃の温風を送って乾燥することにより塗膜を形成した。この塗膜の厚さは1.6 μ mであった。このようにして塗膜を形成したフィルムを、以降において圧縮前フィルムと称する。

まず、圧縮圧力の確認のための予備実験を行った。

一対の直径140mmの金属ロール（ロール表面にハードクロムめっき処理が施されたもの）を備えるロールプレス機を用いて、ロールを回転させず且つ前記ロールの加熱を行わないで、室温（23℃）にて前記圧縮前フィルムを挟み圧縮した。この時、フィルム幅方向の単位長さ当たりの圧力は660N/mmであった。次に、圧力を解放し、圧縮された部分のフィルム長手方向の長さを調べたら1.9mmであった。この結果から、単位面積あたりに347N/mm²の圧力で圧縮し

たことになる。

次に、予備実験に使用したものと同様の前記圧縮前フィルムを金属ロール間に挟み、前記条件で圧縮しながら4m/分の送り速度となるようにロールを回転させることにより、圧縮されたITO含有塗膜を機能性膜として有するサンプルNo.

5 1を得た。

サンプルNo. 1の機能性膜について、厚さ、表面電気抵抗および膜強度を測定した。また、サンプルNo. 1を10%延伸する引っ張り試験を行い、延伸後における機能性膜のクラックの有無、クラック発生時の延伸率および延伸後の表面電気抵抗を調べた。また、延伸前に対する延伸後の表面電気抵抗の比率を求めた。

10 これらの結果を表1に示す。なお、膜強度は90度ピール試験の結果から求めた。引っ張り試験、表面電気抵抗の測定および90度ピール試験は、以下に説明する手順で行った。

(引っ張り試験)

サンプルから10mm×100mmの大きさに切り出した試験片を、チャック間距離を50mmに設定した引っ張り試験機にセットした。次いで、機能性膜のクラック発生の有無を拡大鏡で確認しながら20mm/分の引っ張り速度で延伸率が10%となるまで延伸した。

(表面電気抵抗)

20 サンプルから幅10mm、長さ100mmの大きさに切り出した試験片の機能性膜に、テスターの両端子を接触させて電気抵抗を測定し、これを延伸前の表面電気抵抗とした。なお、測定に際し、両端子は、試験片の長さ方向に並び、かつ、端子間の中央が試験片の長さ方向中央と一致し、かつ、端子間距離が50mmとなるように配置した。また、試験片を上記のようにして長さ方向に延伸した後、同様に機能性膜の電気抵抗を測定し、これを延伸後の表面電気抵抗とした。

25 (90度ピール試験)

図 5 A および図 5 B を参照して説明する。

まず、試験サンプル（サンプルNo. 1）の支持体に両面テープを貼付した。貼付面は、機能性膜が形成された面とは反対側の面である。次いで、両面テープが貼付された試験サンプルを、幅 25 mm、長さ 100 mm の寸法となるように切り出した。次に、図 5 A に示すように、前記両面テープ 12 により、試験サンプル 11 をステンレス板 13 に貼った。図 5 A において、符号 11 a は機能性膜であり、符号 11 b は支持体である。次いで、サンプル 11 の長さ方向両端部に固定用セロハンテープ 14 を貼り、試験サンプル 11 がステンレス板 13 から剥がれないようにした。

次いで、図 5 B に示すように、機能性膜 11 a 表面にセロハンテープ（幅 12 mm、日東電工製、No. 29）15 の一部を、その長辺が試験サンプル 11 の長辺と平行になるように貼った。試験サンプル 11 に対するセロハンテープ 15 の貼付長さは 50 mm とした。次に、セロハンテープ 15 の貼付されていない端を張力計 16 に取り付け、セロハンテープ 15 の貼付面と非貼付面 15 a との成す角が 90 度になるようにセットした。次に、セロハンテープ 15 を 100 mm/分の速度で引っ張って剥がし、張力計 16 にて剥がすときに要した力 F を計測した。このとき、セロハンテープ 15 を剥がす速度と試験サンプル 11 を貼り付けたステンレス板 13 の移動速度とが同じとなるように制御することにより、セロハンテープ 15 の非貼付面 15 a と試験サンプル 11 面とが常に 90 度の角度をなすようにした。

試験後、セロハンテープ 15 が剥がされた機能性膜 11 a の表面と、剥がしたセロハンテープ 15 の表面とを調べた。両方の表面に粘着剤がある場合は、機能性膜が破壊されたのではなく、セロハンテープの粘着剤層が破壊されたこと、すなわち、粘着剤の強度が剥がすときに要した力 F の値であったということになり、機能性膜の強度はその値 F 以上となる。

- 本試験においては、粘着剤の強度上限が $6 \text{ N} / 12 \text{ mm}$ であるため、表 1 に膜強度 $6 \text{ N} / 12 \text{ mm}$ と表示したものは、上記のように両方の表面に粘着剤がある場合であって、機能性膜の強度が $6 \text{ N} / 12 \text{ mm}$ 以上であることを表す。これより小さい値の場合は、機能性膜表面に粘着剤がなくセロハンテープ表面に機能性膜が一部付着しており、その値において、機能性膜中で破壊が生じたことを表す。

サンプルNo. 2

バーコーターの番手を替えることにより塗膜厚さを変更したほかはサンプルNo. 1 と同様にして、サンプルNo. 2 を得た。

- このサンプルおよびそれを 10 % 延伸したものについて、サンプルNo. 1 と同様な測定を行った。結果を表 1 に示す。

サンプルNo. 3

I T O 微粒子に替えて、平均一次粒径が 20 nm の A T O 微粒子（石原産業（株）製 SN-100P）を用いたほかはサンプルNo. 2 と同様にして、サンプルNo. 3 を得た。

- このサンプルおよびそれを 10 % 延伸したものについて、サンプルNo. 1 と同様な測定を行った。結果を表 1 に示す。

サンプルNo. 4（比較）

- サンプルNo. 3 で用いた A T O 微粒子 100 重量部、アクリル樹脂（大成化工社製 MT408-42、固形分濃度 50 %）100 重量部および混合溶媒（MEK：トルエン：シクロヘキサノン = 1：1：1）400 重量部を混合し、メディアとしてジルコニアビーズを使用する分散機にて分散した。得られた塗液を $50 \mu \text{ m}$ 厚の支持体（PET フィルム）上に塗布した後、乾燥して、圧縮前フィルムを得た。次いで、この圧縮前フィルムをサンプルNo. 1 と同条件で圧縮し、サンプルNo. 4 を得た。

- このサンプルおよびそれを 10 % 延伸したものについて、サンプルNo. 1 と同

様な測定を行った。結果を表 1 に示す。

サンプルNo. 5 (比較)

アクリル樹脂量を 50 重量部とし、混合溶媒量を 350 重量部としたほかはサンプルNo. 4 と同様にして、サンプルNo. 5 を得た。

- 5 このサンプルおよびそれを 10% 延伸したものについて、サンプルNo. 1 と同様な測定を行った。結果を表 1 に示す。

サンプルNo. 6 (比較)

- 10 サンプルNo. 1 で用いた支持体を基板上に配置し、ITO ターゲットを用いた RF マグネトロンスパックリング法により ITO 膜を形成した。この ITO 膜を有する支持体をサンプルNo. 6 とした。

このサンプルおよびそれを 10% 延伸したものについて、サンプルNo. 1 と同様な測定を行った。結果を表 1 に示す。

表 1

サンプル No.	微粒子	機能性膜		クラック	クラック発生時 の延伸率 (%)	表面電気抵抗		
		厚さ (μm)	90 度ピール 試験			延伸前 ($\text{k}\Omega$)	延伸後 ($\text{k}\Omega$)	延伸後 ／延伸前
1	ITO	0.8	6N/12mm	無し	—	4.5	32	7.1
2	ITO	2.0	6N/12mm	無し	—	1.4	7.0	5.0
3	ATO	2.0	6N/12mm	無し	—	92	211	2.3
4 (比較)	ATO	2.0	6N/12mm	あり	3.3	14600	∞	∞
5 (比較)	ATO	2.0	6N/12mm	あり	4.0	1600	∞	∞
6 (比較)	ITO(スパッタ膜)	0.4	6N/12mm	あり	2.0	200	∞	∞

表1から、本発明の効果が明らかである。すなわち、バインダー樹脂を含有せず、かつ、圧縮された微粒子含有層からなる機能性膜は、膜強度が十分に高い。また、10%延伸によりクラックが発生せず、延伸による表面電気抵抗の増加も少ない。

- 5 これに対しバインダー樹脂を多量に含有する塗膜では、延伸前の表面電気抵抗が高い上に、数パーセントの延伸でクラックが発生し、10%延伸後の抵抗率は無限大となってしまう。また、スパッタ膜では、延伸前の表面電気抵抗は低いものの、やはり数パーセントの延伸によりクラックが発生してしまっている。

10

発明の効果

本発明の機能性膜は、10%延伸してもクラックが発生せず、また、延伸による機能の低下も小さいので、屈曲、折り曲げ、伸長等の変形が生じた場合でも、機能の消失や低下が生じにくい。また、機能性膜製造時の変形による生産歩留まり低下も抑えることができる。

クレーム

1. 機能性微粒子を含有する微粒子含有層を含み、10%延伸されたときに前記微粒子含有層にクラックが発生しない機能性膜。
- 5 2. 前記微粒子含有層が、導電膜、磁性膜、強磁性膜、誘電体膜、強誘電体膜、エレクトロクロミック膜、エレクトロルミネッセンス膜、絶縁膜、光吸収膜、光選択吸収膜、反射膜、反射防止膜、触媒膜及び光触媒膜から選ばれる少なくとも1種であるクレーム1の機能性膜。
3. 支持体上に設けられたクレーム1の機能性膜。
- 10 4. 前記支持体が樹脂から構成されるクレーム3の機能性膜。
5. 導電性微粒子を含有する微粒子含有層を含み、10%延伸後の前記微粒子含有層の表面電気抵抗が、延伸前の表面電気抵抗の10倍以下である機能性膜。
6. 前記導電性微粒子が、酸化錫、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化カドミウム、アンチモンドープ酸化錫（ATO）、フッ素ドープ酸化錫（FTO）、錫ドープ
- 15 酸化インジウム（ITO）及びアルミニウムドープ酸化亜鉛（AZO）から選択される少なくとも1種であるクレーム5の機能性膜。
7. 支持体上に設けられたクレーム5の機能性膜。
8. 前記支持体が樹脂から構成されるクレーム7の機能性膜。

要約書

本発明の機能性膜は、機能性微粒子を含有する微粒子含有層を含む。前記微粒子含有層は、10%延伸されたときにクラックが発生しない。また、本発明の機能性膜が、導電性微粒子を含有する微粒子含有層を含む場合、10%延伸後の前記微粒子含有層の表面電気抵抗は、延伸前の表面電気抵抗の10倍以下である。したがって、本発明により、変形による機能の低下や消失が生じにくい機能性膜が実現する。